



AUSLEGESCHRIFT

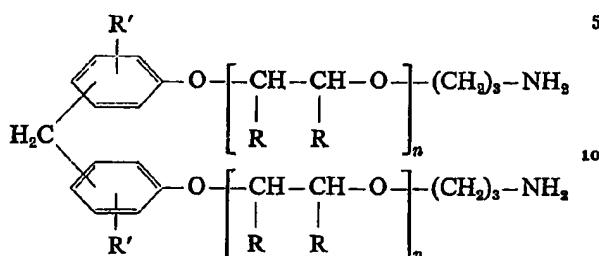
1 219 039

Deutsche Kl.: 12 q - 32/01

Nummer: 1 219 039
 Aktenzeichen: F 29479 IV b/12 q
Anmeldetag: 26. September 1959
Auslegetag: 16. Juni 1966

1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von primären Diaminen der allgemeinen Formel



— worin R Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R' Wasserstoff, eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxygruppe und n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet, wobei die Methylengruppe sich in o- oder p-Stellung

5

10

15

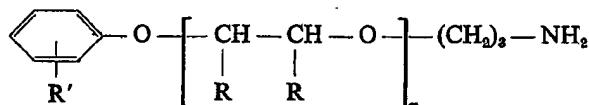
Verfahren zur Herstellung von primären Diaminen

Anmelder:
 Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
 Leverkusen

Als Erfinder benannt:
 Dr. Richard Wegler, Leverkusen;
 Erik Regel, New York, N. Y. (V. St. A.);
 Dr. Karl-Heinz Andres, Köln-Flittard

2

zum Sauerstoff befindet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß 2 Mol Phenolalkylätheramin der allgemeinen Formel



mit 0,8 bis 1,5 Mol Formaldehyd in stark saurem Medium bei erhöhten Temperaturen kondensiert werden.

Es ist zwar bekannt, daß Phenoläther in Gegenwart von Formaldehyd in stark saurem Milieu zu Phenolharzen vom Typus der Novolake reagieren können. Jedoch konnte nicht erwartet werden, daß Aryl- ω -aminoalkyläther durch Erhitzen mit Formaldehyd in saurer Lösung ebenfalls über Methylenbrücken verknüpft werden können, da aus der Literatur bekannt ist, daß primäre aliphatische Amine oder ω -Arylalkylamine durch Erhitzen mit Formaldehyd in saurer Lösung bereits bei Wasserbadtemperatur methyliert werden. Es ist daher als äußerst überraschend anzusehen, daß das erfindungsgemäße Verfahren in glatter Reaktion und ausgezeichneten Ausbeuten zu den beschriebenen Diaminen führt.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren als Ausgangsmaterial zu verwendenden Phenolalkylätheramine werden in an sich bekannter Weise erhalten, indem man beispielsweise die entsprechenden Nitrile mit gleicher Kohlenstoffatomzahl nach üblichen Methoden (vgl. USA.-Patentschrift 2 280 792; deutsche Patentschrift 734 475; Houben-Weyl, »Methoden der Organischen Chemie«, Bd. XI/I, S. 559 bis 561) zu den entsprechenden primären Aminen hydriert. Die genannten Nitrile ihrerseits werden zweckmäßig

durch Anlagerung von Acrylnitril an einfache Phenole (vgl. deutsche Patentschrift 670 357) oder an durch Addition von Alkylenoxiden an Phenole erhältliche Phenolglykoläther (USA.-Patentschrift 2 280 792) dargestellt.

Die Phenolalkyläther müssen für die nachfolgende Formaldehydkondensation wenigstens eine o- oder p-Stellung haben, die nur mit Wasserstoff besetzt ist.

Die Kondensation der erfindungsgemäß herstellbaren Phenolalkylätheramine erfolgt in stark saurem Medium. Hierfür kommen als Kondensationsmittel starke Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und andere, insbesondere aber Schwefelsäure in Konzentrationen von 1,5 bis 2 Mol pro Mol Phenolalkylätheramin in Betracht. Arbeitet man in schwach saurer Lösung, so wird eine Verknüpfung über Methylenäthergruppen erreicht. Der Umsatz wird im allgemeinen in wässriger Phase bei Temperaturen zwischen 80 und 120°C, vorzugsweise 100 und 105°C innerhalb von 10 bis 30 Stunden, vorzugsweise 10 bis 15 Stunden, vorgenommen.

Vorzugsweise wird die Reaktion unter einer Atmosphäre inerter Gase, wie beispielsweise Stickstoff, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die Herstellung von Diaminen, die als Härtungskomponenten für Epoxyharze geeignet sind, in einer technisch

einwandfreien Weise. Insbesondere bietet es die Möglichkeit, von Ausgangsmaterialien Gebrauch zu machen, die technisch in einfacher Weise in hohem Reinheitsgrad zugängig sind. Die erhaltenen Verfahrensprodukte sind außerordentlich schwerflüchtig und demzufolge für den genannten Verwendungszweck leicht verarbeitbar und insbesondere physiologisch unbedenklich. Sie zeigen gleichfalls für die genannte Verwendung besonders gute Viskositätseigenschaften.

Beispiel 1

Zur Herstellung von 3-Phenoxypropylamin wird 2-Phenoxypropionitril (hergestellt nach der deutschen Patentschrift 670 357, französischen Patentschrift 833 734, s. auch J. Chem. Soc., 1945, S. 920) in 15 Tetrahydrofuranlösung mit Raney-Nickel als Katalysator bei 60°C hydriert. Ausbeute: 70% der Theorie, Kp.₁₅ 125°C.

150 g (1 Mol) 3-Phenoxypropylamin werden in 200 g 50%iger Schwefelsäure unter Rühren eingetropft, anschließend werden bei 80°C 54 ccm (0,6 Mol) 32%ige Formaldehydlösung eingetropft und die klare Lösung 14 Stunden auf 80°C erhitzt. In dieser Zeit ist aller Formaldehyd verbraucht. Nach Kühlen auf Raumtemperatur werden 250 ccm 47%ige Natronlauge unter Kühlen zugeführt und das ölige Reaktionsprodukt in Butanol aufgenommen. Nach Abtrennen der unteren wäßrigen Lösung wird die organische Schicht bei verminderterem Druck von Wasser und Lösungsmittel befreit und das Reaktionsgemisch bei einem Druck von 0,05 mm Hg und einer Temperatur von 180°C eingeengt. Hierbei werden 16 g 3-Phenoxypropylamin wiedergewonnen. Als Rückstand 135 g (86% der Theorie) vom Molekulargewicht 318 (theoretisch 314). Das Produkt besteht aus etwa 35 87% Bis-[4-(3-aminopropoxyphenyl)]-methan und etwa 13% Bis-[2-(3-aminopropoxyphenyl)]-methan. Die Viskosität dieses Gemisches beträgt 15300 cP bei 20°C.

Beispiel 2

In 190 g (1,38 Mol) β-Phenoxyäthanol werden bei 100°C 0,5 g (0,01 Mol) Natriummethylat gelöst und anschließend 66 g (1,24 Mol) Acrylnitril bei 100°C eingetropft. Nach Zugabe des Acrylnitrils wird das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde unter Rühren auf 100°C erhitzt. Nach Erkalten wird das Reaktionsprodukt durch Einleiten von Chlorwasserstoff neu-

tralisiert und durch Destillation gereinigt. Man erhält 214 g 2-β-Phenoxyäthoxypropionitril (entsprechend 90% der Theorie) Kp._{0,05} 151 bis 156°C.

In analoger Weise wurde 2-[β-(o-Kresoxyäthoxy)]-propionitril (60% der Theorie, Kp._{0,05} 154 bis 155°C) hergestellt.

164 g (0,86 Mol) 2-(β-Phenoxyäthoxy)-propionitril werden in Gegenwart von Raney-Kobalt in der für Nitrile üblichen Weise hydriert und durch Filtration 10 vom Katalysator getrennt. Nach der Destillation des Rohproduktes werden 151 g 3-(β-Phenoxyäthoxy)-propylamin (90% der Theorie Kp._{0,05} 112°C) erhalten.

In analoger Weise wurde 3-[β-(o-Kresoxyäthoxy)]-propylamin (96% der Theorie, Kp.₁₆ 176°C) hergestellt.

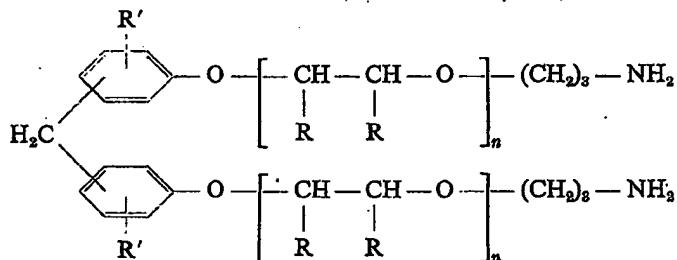
308 g (1,54 Mol) 50%ige Schwefelsäure werden unter Rühren mit 300 g (1,54 Mol) 3-(β-Phenoxyäthoxy)-propylamin versetzt und daran anschließend 89 g (0,95 Mol) wäßrige 32%ige Formaldehydlösung bei 20 100°C eingerührt. Unter Sticksstoffatmosphäre wird die Lösung etwa 10 bis 15 Stunden unter Rühren bei 100°C nacherhitzt. Dann ist aller Formaldehyd verbraucht. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches wird dieses mit 273 g (3,25 Mol) 47%iger Natronlauge 25 alkalisch gemacht und das sich ausscheidende Öl in Xylo gelöst und von der unteren natriumsulfathaltigen wäßrigen Schicht getrennt. Die organische Schicht wird bei verminderterem Druck von Wasser und Lösungsmittel befreit und das Reaktionsgemisch bei einem Druck von 0,05 mm Hg und einer Temperatur von 170 bis 180°C eingeengt. Hierbei werden 48 g 3-(β-Phenoxyäthoxy)-propylamin wiedergewonnen. Als Rückstand bleiben 250 g (80% der Theorie) vom Molekulargewicht 410 (theoretisch 402,5):

Das Produkt besteht aus etwa 84% Bis-[4-(3-oxa-6-aminohexoxyphenyl)]-methan und etwa 16% Bis-(3-oxa-6-aminohexoxyphenyl)]-methan. Die Viskosität dieses Gemisches beträgt 18450 cP bei 20°C.

In analoger Weise wurde in einer Ausbeute von 40 95% der Theorie eine Mischung von etwa 93% Bis-[4-(3-aminopropoxy-o-tolyl)]-methan und etwa 7% Bis-[2-(3-aminopropoxy-o-tolyl)]-methan hergestellt. Die Viskosität dieses Gemisches beträgt 17200 cP bei 20°C.

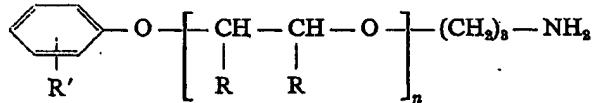
Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von primären Diaminen der allgemeinen Formel



worin R Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R' Wasserstoff-, eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxygruppe und n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet, wobei die Methylengruppe sich in o- oder

60 p-Stellung zum Sauerstoff befindet, daß durch gekennzeichnet, daß 2 Mol Phenolalkylätheramin der allgemeinen Formel



mit 0,8 bis 1,5 Mol Formaldehyd in stark saurem Medium bei erhöhten Temperaturen kondensiert werden.